

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): TAKEUCHI, Hiroaki; OKUDA, Tohru

Application No.:

Group:

Filed: March 31, 2000

Examiner:

For: PLASMA PROCESSING METHOD



L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

March 31, 2000  
0397-0404P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	HEI 11-096859	04/02/99

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: Clayton Greiner #29271

TERRELL C. BIRCH

Reg. No. 19,382

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/cw

Birch, Stewart, Kolasch & Birch  
703-205-8000  
Hiroaki Takeuchi  
0397-0404P  
3/31/00  
10f1

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

JC690 U.S. PTO  
09/541089  
03/31/00

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 4月 2日

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第096859号

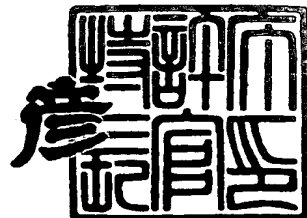
出 願 人  
Applicant(s):

シャープ株式会社

2000年 3月10日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3015110

【書類名】 特許願

【整理番号】 99J00233

【提出日】 平成11年 4月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 16/50

【発明の名称】 プラズマ処理方法

【請求項の数】 3

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

    【氏名】 竹内 博明

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

    【氏名】 奥田 徹

【特許出願人】

    【識別番号】 000005049

    【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065248

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 野河 信太郎

    【電話番号】 06-6365-0718

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 014203

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

【物件名】            要約書    1  
【プルーフの要否】    要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマ処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極と基板とが対向して配置され、前記電極に高周波電力を供給することによって、前記電極と前記基板との間で、反応ガスと不活性ガスとの混合ガスに基づくプラズマを発生させ、前記基板に対して、成膜、加工および表面処理などの処理を行うプラズマ処理方法であって、前記混合ガスの圧力  $P$  (Torr) を、

前記高周波電力の周波数を  $f$  (Hz) とするとき、  

$$2 \times 10^{-7} (\text{Torr}/\text{Hz}) \times f (\text{Hz}) \leq P (\text{Torr}) \leq 500 (\text{Torr})$$

なる関係を満たすように設定することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項2】 前記電極に供給する高周波電力の周波数  $f$  (Hz) を、10 MHz 以上で、かつ、500 MHz 以下とし、

前記混合ガスの圧力  $P$  (Torr) を、100 Torr 以上で、かつ、500 Torr 以下とすることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理方法。

【請求項3】 不活性ガスは、He ガスであることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成膜、加工、表面処理などの処理を行うプラズマ処理方法に関し、更に詳しくは、反応ガスと不活性ガスとの混合ガスに基づくプラズマを発生させ、半導体膜や絶縁膜などの薄膜の成膜、加工、表面処理などの処理を行い、特に混合ガスの圧力範囲を高周波電力の周波数に関連して特定することによって、高速処理を可能にするプラズマ処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

半導体膜や絶縁膜などの薄膜の成膜、加工、表面処理などの処理を行うプラズ

マ処理においては、処理速度の高速化が要求されている。処理速度を高速にするために、一般的には、反応ガスの圧力を高めるという手法が採られている。ところが、反応ガスの圧力を高めると、プラズマを安定に発生させることが困難になる。

【0003】

そこで、特公平 6 - 6 0 4 1 2 号公報、特許公報第 2 7 0 0 1 7 7 号、特開平 6 - 2 9 9 3 5 8 号公報などには、反応ガスに不活性ガスを加えることにより、高圧力下で安定にプラズマを発生させる手法が開示されている。これらの公報によれば、反応ガスに大量の不活性ガスを加えているので、反応ガス分圧を高めても、プラズマを安定に維持でき、処理速度を向上できる。

【0004】

上記の 3 つの公報は、反応ガスに不活性ガスを加え、高圧力下でプラズマ処理を行うという基本的な考え方において共通している。

そこで、一例として、特許公報第 2 7 0 0 1 7 7 号の開示内容について図 4 を参照して説明する。該公報は、薄膜形成方法に関するものであるが、その基本思想は、加工方法、表面処理方法に対しても共通するものである。

【0005】

図 4 において、1 は反応容器である。2、3 は対向する電極であり、いずれの電極にも高抵抗体 4、5 が取付けられている。電極 3 は接地されており、電極 3 の高抵抗体 5 の上には基板 6 が搭載される。電極 2 は高周波電源 8 と接続される。電極 2、3 の側方には、上の高抵抗体 4 と基板 6 との間のギャップ g 部にガスが供給されるように、ノズル 7 とガス排出口 1 0 とが設けられている。なお、薄膜を形成する場合には、基板 6 はヒータ 9 によって加熱される。

【0006】

上記の構成において、反応ガスと He ガスとの混合ガスを、ノズル 7 から反応容器 1 の内部に導入し、電極 2 に高周波電力を供給する。基板 6 上にアモルファス Si 薄膜を形成する場合には、反応ガスとして SiH<sub>4</sub> ガスを用いる。前記混合ガスの圧力は大気圧近傍の圧力であり、このうち、He ガスの割合は 9 0 % 以上である。高周波電力の周波数は 1 3 . 5 6 M H z である。上記の手法によって

、前記のギャップ  $g$  でグロー放電が起こり、前記混合ガスに基づくプラズマが発生する。そして、反応ガスである  $\text{SiH}_4$  ガスのプラズマによって、基板 6 の上にアモルファス  $\text{Si}$  薄膜が形成される。上記の手法によれば、混合ガス中の  $\text{He}$  ガスの割合が大きいので、大気圧近傍の高圧力下であってもグロー放電が発生し、プラズマを安定に維持できる。 $\text{He}$  ガスの作用として、該公報には、下記の作用が記載されている。

【0007】

- (a)  $\text{He}$  は放電により励起されやすい。
- (b)  $\text{He}$  は多くの準安定状態を有し、励起状態の活性粒子（ラジカル）を多く作ることができる。
- (c)  $\text{He}$  の活性粒子（ラジカル）が高密度に存在すると、反応ガスの解離度を高めることができる。
- (d)  $\text{He}$  中ではイオンが拡散しやすく、放電が広がりやすい。

このような  $\text{He}$  ガスの性質によって、反応ガス分圧が高い状態であっても、プラズマを安定に維持できる。そして、反応ガス分圧が高いため、プラズマ処理の処理速度を高めることができる。

また、混合ガスの圧力が大気圧近傍の圧力であるので、反応容器内を真空に引かなくてもよい。したがって、真空チャンバや真空排気装置を必要とせず、設備に要するコストを大幅に低減できる。

【0008】

上記の従来技術では、反応ガスに不活性ガスを加えているので、反応ガス分圧を高めてもプラズマを安定に維持できる。そして、反応ガス分圧が高いため、プラズマ処理の処理速度を高めることができる。しかしながら、近年のプラズマ処理においては、アモルファス  $\text{Si}$  太陽電池の製造プロセスに代表されるように、処理速度の高速化に対する要求が非常に厳しい。すなわち、処理速度の更なる向上が望まれている。処理速度の高速化に関し、従来技術では以下のことが教示されている。

【0009】

①特許公報第 2700177 号

反応ガス ( $\text{SiH}_4$  ガス) と不活性ガス ( $\text{He}$  ガス) との混合ガスの圧力が大気圧近傍である場合について、不活性ガスに対する反応ガスの比率を大きくすることによって、処理速度が向上することが示されている。なお、混合ガス圧力が一定の条件下で反応ガスの比率を大きくすることは、反応ガス分圧を高くすることに相当する。

【0010】

②特開平 6-299358 号公報

反応ガス分圧を高くし (10 Torr 以上)、それに応じて不活性ガスを加えることにより、処理速度が向上することが示されている。混合ガスの圧力は、10.2 Torr ~ 100 Torr に規定されているが、この圧力範囲は、反応ガスのみによるプラズマの発生限界と、低温プラズマの限界を示すものである。すなわち、処理速度向上の観点から決定された圧力範囲は示されていない。

【0011】

③特公平 6-60412 号公報

大気圧下の放電の安定性から、混合ガス中の不活性ガスの割合を規定しているが、処理速度の高速化については教示していない。

【0012】

上記のように、従来技術は、反応ガス分圧を高めることによる処理速度の向上効果を示している。しかし、一定の反応ガス分圧に対する処理速度向上の指針は与えていない。すなわち、「反応ガス分圧が一定の条件下においてどれほどの不活性ガスを加え、どの程度の混合ガス圧力に設定することが、処理速度の向上に対して効果的であるか」という点については教示されていない。

一方、大幅な処理速度の向上を目指すには、一定の反応ガス分圧に対して反応ガスの利用効率を高めて処理速度を向上させることが非常に重要である。

本発明の第 1 の目的は、プラズマ処理における、処理速度の大幅な向上を図ることにある。そして、その目指すところは、一定の投入電力および一定の反応ガス分圧の条件下における処理速度の向上である。

【0013】

特公平 6-60412 号公報や特許公報第 2700177 号によれば、反応ガ



スとHeガスとの混合ガスの圧力を大気圧近傍の圧力としているので、反応容器内を真空に引かなくてもよい。このため、真空チャンバや真空排気装置を必要とせず、設備に要するコストを大幅に低減できる。しかし、真空に引かなくても、反応容器の内部は、反応ガスとHeガスとの混合ガスが1気圧分充填されていなければならない。つまり、前記混合ガスの圧力が高ければ、その分だけ多くの混合ガスを反応容器内に導入する必要がある。特に、大量に用いるHeガスは高価であり、量産工場におけるデバイス1個当たりのコストを考えた場合には、Heガスに要するコストの割合が非常に大きくなる。すなわち、上記の従来技術によれば、設備に要するコストが削減できる一方で、Heガスのような消耗品に要するコストが高くなり、総合的に判断すると高コストになってしまう。

本発明の第2の目的は、プラズマ処理の処理速度を高めながらも、低コスト化を図ることである。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたもので、電極と基板とが対向して配置され、前記電極に高周波電力を供給することによって、前記電極と前記基板との間で、反応ガスと不活性ガスとの混合ガスに基づくプラズマを発生させ、前記基板に対して、成膜、加工および表面処理などの処理を行うプラズマ処理方法であって、前記高周波電力の周波数を  $f$  (Hz) とするとき、

$$2 \times 10^{-7} (\text{Tor r} / \text{Hz}) \times f (\text{Hz}) \leq P (\text{Tor r}) \leq 500 (\text{Tor r})$$

なる関係を満たすように、前記の混合ガスの圧力  $P$  (Tor r) を設定することによりなるプラズマ処理方法を提供する。

すなわち、本発明は、高周波電力の周波数に関連して使用する混合ガスの圧力範囲を特定することによって、一定の投入電力および一定の反応ガス分圧の条件下においても処理速度を高め、かつ低コスト化を可能にするものである。

#### 【0015】

本発明において、前記電極に供給する高周波電力の周波数  $f$  (Hz) は、10 MHz 以上で、かつ、500 MHz 以下とし、前記の混合ガスの圧力  $P$  を、10

0 Torr 以上、かつ、500 Torr 以下とするのが、荷電粒子の衝突による基板へのダメージの抑制、不要な放電の防止、及び設備の規模まで考慮した上でも高い処理速度が得られるので好ましい。

## 【0016】

本発明において、不活性ガスとしては、He ガス、Ar ガス、Ne ガスなどが単体で、あるいは相互に混合して用いられる。ただし、放電の安定性と基板へのダメージの抑制とを考慮すると、He ガスを用いることが望ましい。一方、反応ガスには、プラズマ処理の目的に応じたガスが用いられる。例えばアモルファスや、微結晶の Si 薄膜を形成する場合には、SiH<sub>4</sub> ガスなどの Si 原子を含むガスが単体で、あるいは H<sub>2</sub> などの他のガスと混合して用いられる。Si 系基板の加工（プラズマエッチング）を行う場合には、SF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、CCl<sub>4</sub>、PCl<sub>3</sub> などのハロゲン系ガスが単体で、あるいは O<sub>2</sub> などの他のガスと混合して用いられる。親水性の表面処理を施す場合には、アルコール類のような有機溶媒が用いられる。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

上記したように、本発明の第 1 の目的は、反応ガスと不活性ガスとの混合ガスを用いたプラズマ処理方法において、更なる処理速度の高速化を図ることである。ここで、投入電力を高めることおよび反応ガス分圧を高めることによって、処理速度が向上することは公知のとおりである。従って、従来に比べて大幅な処理速度の向上を図るには、更に、投入エネルギーおよび反応ガスの利用効率を高め、高密度の反応種を生成して処理速度を向上させることが重要である。この考え方をイメージ的に表現すると下式のようなになる。

$$\text{Rate} = \eta \times F(W, P_r) \quad (a)$$

## 【0018】

ここで、Rate : 処理速度、 $\eta$  : 効率、W : 投入電力、 $P_r$  : 反応ガス分圧、 $F(W, P_r)$  : W,  $P_r$  の関数である。W を大きくすること、及び  $P_r$  を大きくすることによって、 $F(W, P_r)$  が大きくなり、その結果、Rate が向上することは公知である。特に、先に

示した 3 件の従来技術は、反応ガスに不活性ガスを加えることによって、 $P_r$  を大きくして、 $F(W, P_r)$  を大きくしている。この点については、特開平 6 - 2 9 9 3 5 8 号公報の図 2 に明示されている。

## 【0019】

本発明はこれに加えて、効率  $\eta$  を向上させることを目指しているのであって、従来技術とは、処理速度の高速化に対する基本指針が全く異なる。

すなわち、本発明の目指すところは、一定の投入電力 ( $W$ ) および一定の反応ガス分圧 ( $P_r$ ) の条件下における処理速度 ( $Rate$ ) の向上である。

なお、以下の説明において、「反応ガス濃度」、「反応ガス分圧」、「不活性ガス分圧」、「混合ガス圧力」なる用語を用いるが、これらの間には、下式のような関係がある。

$$\begin{aligned} \text{反応ガス濃度} &= (\text{反応ガス分圧}) / \{ (\text{不活性ガス分圧}) + (\text{反応ガス分圧}) \} \\ &= (\text{反応ガス分圧}) / (\text{混合ガス圧力}) \end{aligned} \quad (b)$$

一定の投入電力および一定の反応ガス分圧の条件下における処理速度の向上を図るため、本願発明者らは、混合ガス圧力（混合ガス中の不活性ガス分圧）に着目したものであり、特に不活性ガスが多すぎても、逆に処理速度が低下することを見出し、本発明に至ったものである。

以下に、本発明の着眼点について説明する。

## 【0020】

従来技術の説明と重複するが、まず不活性ガスの効果を説明する。最も好ましい不活性ガスは He ガスと考えられるが、He ガスの効果としては、放電開始電圧が低いことおよび高エネルギー（約 20 eV）の準安定状態をもつことが挙げられる。しかも、準安定状態の He ラジカルは、寿命が極めて長く拡散速度も速い。このような He ガスの性質によって反応ガス分圧を高め、混合ガスの圧力を高圧としても、プラズマを安定に維持できる。

## 【0021】

上記のように He ガスは、高圧力で（反応ガス分圧を高めて）プラズマを安定に維持するために不可欠である。しかしながら、処理速度の観点においては、He ガスが大量にあることが望ましいとは限らない。この点が本発明の着眼点で

ある。

今、投入電力および反応ガス分圧を一定としてHeガス分圧を低くする（混合ガスの圧力を低くする）場合について考える。この場合には、例えば、以下のようなことが考えられる。

#### 【0022】

①Heガス分圧が低い分、準安定状態のHeラジカルの密度が減少し、Heラジカルと反応ガス分子との単位時間当たりの衝突回数が減少するために、反応ガス分子の解離が起こりにくくなる。その結果、プラズマ処理に係わる反応種の密度が減少し、処理速度が遅くなる。

②プラズマ中の電子は、混合ガスの圧力が低い分、電界によるドリフト速度が大きくなる。反応ガス分圧（密度）は一定であるから、ドリフト速度の増大に伴い、電子と反応ガス分子との単位時間当たりの衝突回数が増加する。また、このときに、電子の持つ運動エネルギーは大きい。これにより反応ガス分子の解離が促進される。この結果、プラズマ処理に係わる反応種の密度が増加し、処理速度が向上する。

#### 【0023】

実際には、上記の現象が複合的に作用するものと予測されるが、処理速度には何らかのHeガス分圧（混合ガス圧力）依存性があるものと考え、これを確認する実験を行った。

そして、実験結果を分析したところ、上記②の因子が支配的に寄与していることを見いだした。

すなわち、Heガスは、反応ガス分圧を高めた場合のプラズマを安定に維持するために不可欠であるが、反応ガス分子の解離効果はあまり大きくない。このことから、反応ガス分圧が一定の条件下では、プラズマの安定維持が可能な程度にHeガスを加え、混合ガス圧力はなるべく低く設定されることが望ましい。これによって、電子のドリフト速度が増加し、効率的に反応ガス分子が解離される。つまり、投入エネルギーおよび反応ガスの利用効率を高めて、処理速度を向上できる。

#### 【0024】

本発明は、上記の進歩的な分析に基づいて完成され、以下のように規定される。すなわち、反応ガスと不活性ガスとの混合ガスを用いたプラズマ処理方法において、電極に供給する高周波電力の周波数  $f$  (Hz) に対して、

$$2 \times 10^{-7} (\text{Torr}/\text{Hz}) \times f (\text{Hz}) \leq P (\text{Torr}) \leq 500 (\text{Torr}) \dots (A)$$

なる関係を満足するように、混合ガスの圧力  $P$  (Torr) を設定したものである。そして、前記の圧力範囲内にあって、プラズマの安定維持が可能な範囲で、混合ガスの圧力を低い圧力に設定することによって（不活性ガス分圧を低く設定することによって）、プラズマ処理の高速化を図ったものである。なお、好ましくは、前記の周波数を 10 MHz 以上で、かつ、500 MHz 以下とし、前記混合ガスの圧力を 100 Torr 以上で、かつ、500 Torr 以下とする。更に好ましくは、不活性ガスとして He ガスを用いる。

#### 【0025】

上記の基本思想に基づく本発明の実施形態について、図 1～図 4 を参照して説明する。プラズマ処理を行う装置は、電極と基板との間でプラズマを発生させる構成のものであれば良く、特に限定しない。ただし、プラズマ処理の処理速度を高速としているため、放電空間に効率的にガスを供給し、またプラズマ反応後のガスを効率的に排気する構成が望ましい。例えば、図 4 に示したプラズマ処理装置と同様の構成のものが用いられる。そこで、図 4 を参照して、本発明のプラズマ処理方法について説明する。なお、本発明においては、プラズマ処理装置 20 の反応容器 1 は、数 Torr 程度の真空度は維持できるものとしている。また、図示しない真空排気装置が設けられている。ヒータ 9 は、目的とするプラズマ処理の形態に応じて必要があれば用いる。高抵抗体 4、5 はアーク放電を防止し、安定なグロー放電を得るために設けているが、これらがなくても、又はいずれか一方のみを設けていても安定なグロー放電が得られる場合には、適宜に取り外してもよい。その他の構成については、上記した従来技術の説明と同じであるので、説明を省略する。

#### 【0026】

反応容器 1 の内部は、図示しない真空排気装置によって一旦減圧される。その

後、反応ガスと不活性ガスとの混合ガスを、ノズル 7 から反応容器 1 の内部に導入し、反応容器内部の混合ガス圧力を上記 (A) 式に基づく所定の圧力に保持する。そして、前記所定の混合ガス圧力を維持しながら、ノズル 7 とガス排出口 10 とによって、電極 2 の高抵抗体 4 と基板 6 との間のギャップ  $g$  に一定流量のガス流を形成する。ギャップ  $g$  の大きさは 0.1 ~ 10 mm 程度であり、混合ガスの流量は数 100 CCM ~ 数 100 LM 程度である。この構成において、電極 2 に高周波電力を供給すると、前記のギャップ  $g$  部でグロー放電が起こり、前記混合ガスに基づくプラズマが発生する。そして、反応ガスのプラズマによって、基板 6 に対する所望のプラズマ処理が施される。

## 【0027】

本発明において、不活性ガスとしては、He ガス、Ar ガス、Ne ガスなどが単体で、あるいは相互に混合して用いられる。ただし、放電の安定性と基板へのダメージの抑制とを考慮すると、He ガスを用いることが望ましい。一方、反応ガスには、プラズマ処理の目的に応じたガスが用いられる。例えばアモルファスや、微結晶の Si 薄膜を形成する場合には、SiH<sub>4</sub> ガスなどの Si 原子を含むガスが単体で、あるいは H<sub>2</sub> などの他のガスと混合して用いられる。Si 系基板の加工（プラズマエッチング）を行う場合には、SF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、CCl<sub>4</sub>、PCl<sub>3</sub> などのハロゲン系ガスが単体で、あるいは O<sub>2</sub> などの他のガスと混合して用いられる。親水性の表面処理を施す場合には、アルコール類のような有機溶媒が用いられる。

## 【0028】

反応容器内の、反応ガスと不活性ガスとの混合ガスの圧力  $P$  (Torr) は、電極 2 に供給する高周波電力の周波数  $f$  (Hz) に対して、

$$2 \times 10^{-7} (\text{Torr} / \text{Hz}) \times f (\text{Hz}) \leq P (\text{Torr}) \leq 500 (\text{Torr}) \dots (A)$$

なる関係を満足するように設定される。好ましくは、前記周波数  $f$  (Hz) が 10 MHz 以上で、かつ、500 MHz 以下であって、前記混合ガスの圧力が、(A) 式に基づき、100 Torr 以上で、かつ、500 Torr 以下に設定される。なお、真空排気装置などの設備の規模を考慮しても、圧力は 100 Torr

以上であることが望ましい。

【0029】

ここで、10MHzは、一般的な低圧のプラズマ処理装置に用いられる程度の周波数である。しかし、本発明では、反応ガス分圧を高め比較的高圧力でプラズマを発生させるため、電極2（高抵抗体4）と基板6との間のギャップgは0.1～10mm程度と狭い。したがって、10MHzより周波数を高め、イオンおよび電子の振動振幅を小さくして、基板6へのダメージを抑制する必要がある。この点については、後記の（22）式に示している。一方、周波数を高めすぎると、電磁波の波長が短くなってくる。特に、500MHz以上になると電磁波の波長は0.6m以下となり、反応容器内部の任意の空間に定在波が発生し、その腹の部分で不要な放電が発生してしまう恐れがある。したがって、500MHz以下の周波数が選ばれる。

反応ガスの分圧は、上記混合ガス圧力の範囲内にあって、最も処理速度が向上するように設定される。反応ガスの種類にもよるが、0.01 Torr～20 Torr程度の範囲が適切である。

【0030】

本発明は、従来技術と同様に、反応ガスに不活性ガスを加えることにより、反応ガス分圧を高めてもプラズマを安定に維持できる。そして、反応ガス分圧が高いので、プラズマ処理の処理速度を向上できる。このように、不活性ガスは、高圧力でプラズマを安定に維持するために不可欠である。しかしながら、不活性ガスの量が多すぎると、処理速度がかえって低下することを、本願発明者らは見いだした。

本発明では、反応ガスと不活性ガスとの混合ガスの圧力を、上記（A）式を満たすように設定した。そして、この圧力範囲内にあって、プラズマの安定維持が可能な範囲で、混合ガスの圧力を低い圧力に設定することによって（不活性ガス分圧を低く設定することによって）、処理速度を大幅に向上させた。

【0031】

具体的には、投入電力および反応ガス分圧が一定の条件下において、プラズマの安定維持が可能な程度のHeガスを加え、混合ガスの圧力を上記（A）式を満

たす範囲に設定した。その結果、同一の反応ガス分圧でありながら、混合ガス圧力が大気圧付近の場合に比べて、大幅に処理速度が向上した。すなわち、エネルギーおよび反応ガスの利用効率を大幅に向上でき、本発明の第1の目的を達成できた。

更に、本発明は、プラズマ処理の処理速度を高めながらも、混合ガスの圧力を500 Torr以下としているため、これを1気圧とした場合に比べて反応容器内に導入する不活性ガスが少なく済む。すなわち、不活性ガスに要するコストを削減でき、本発明の第2の目的を達成できた。

〔混合ガス圧力の限定理由〕

【0032】

次に、上記(A)式で示した混合ガス圧力の限定理由について説明する。〔発明の実施の形態〕の冒頭で説明したが、処理速度には何らかのHeガス分圧(混合ガス圧力)依存性があるものと考え、これを確認する実験を行なった。

不活性ガスにHeガスを用い、図4に示した装置によってプラズマ処理実験を実施した。ここで、準安定状態のHeラジカルは約20 eVという高エネルギーを有している。一方、一般のプラズマ処理に用いる反応ガスの大半は、原子間の結合エネルギーが20 eVよりもかなり小さい。例えば、SiH<sub>4</sub>分子におけるSi-H結合、SF<sub>6</sub>分子におけるS-F結合およびH<sub>2</sub>分子におけるH-H結合は、いずれも3~4 eV程度である。したがって、反応ガス解離作用のHeガス分圧依存性は、いかなる反応ガスに対しても同様であると考えられる。但し、プラズマ処理の処理速度は、反応ガスの解離過程だけでなく、解離後の反応種の輸送過程や化学反応過程などにも依存し、反応ガスが効率的に解離されることによって必ずしも処理速度が向上する訳ではない。しかしながら、処理速度を高速化するための基本過程はあくまで反応ガスの解離過程であり、この過程で効率的に反応ガスを解離し、高密度の反応種を生成することが重要なのである。本発明は、この点に主眼をおいているため、プラズマ処理の形態や反応ガスの種類には関わらない。

【0033】

プラズマ処理の形態が異なれば、生成された反応種に応じてこの反応種を有効



に活用するためのガス流速や基板温度などの条件を適切に設定すればよい。すなわち、いかなる反応ガス、いかなる形態のプラズマ処理に対しても、望まれる混合ガス圧力は、本発明で規定される圧力範囲なのである。そこで、本実験では、反応ガスの一例として  $\text{SF}_6$  ガスを用い、 $\text{He}$  ガス分圧の変化に対する反応ガス解離効果の変化を調べた。なお、 $\text{SF}_6$  ガスを選定した理由は、このガスが代表的な絶縁性ガスであり、高圧力下でのプラズマ維持のために  $\text{He}$  ガスを用いる必要性が特に高いからである。 $\text{SF}_6$  ガスは、プラズマ維持の困難を伴うものであるが、 $\text{He}$  ガスによる解離作用を調べる上では、他の反応ガスを用いた場合と異なるものではない。

## 【0034】

具体的な実験方法について説明する。 $\text{SF}_6$  ガス分圧 (7 Torr) および投入電力 (1 kW) を一定とし、混合ガス圧力 ( $\text{He}$  ガス分圧) を変化させて、シリコン基板のエッチング速度の変化を調べた。なお、本実験において、 $\text{He}$  ガス分圧以外の条件は同一であり、反応ガス流量も同一である。また、実験に用いた高周波電力の周波数は 50 MHz である。

実験結果は図 1 に示す如くで、混合ガス圧力: 500 Torr を臨界点とし、500 Torr 以下においては、圧力が低くなる程、エッチング速度が増加することが分かった。すなわち、混合ガスの圧力を 500 Torr 以下とすることにより、 $\text{SF}_6$  ガスの解離が効率的に促進され、エッチング速度が向上する。例えば、160 Torr の条件においては、投入電力および反応ガス分圧が同じであるにもかかわらず、760 Torr の条件に比べて、約 3 倍ものエッチング速度の向上が図れる。すなわち、投入電力および反応ガスの利用効率が大幅に向上する。

上記の結果より、本発明の圧力の上限を、500 Torr に規定した。

なお、反応ガス分圧を一定とし、混合ガス圧力を低くしているため、上記の結果は (b) 式に基づく反応ガス濃度の増加の効果によるものと誤解されるかもしれない。しかし、以下の分析から理解されるように、あくまで混合ガス圧力を低くすることによって、処理速度が向上しているのである。このことと関連し、本願発明者らは、図 5 に示すような実験事実を得ている。

## 【0035】

図5は、投入電力（1 kW）および反応ガス濃度（2.7%）を一定として、エッチング速度の混合ガス圧力依存性を調べた結果を表すグラフである。反応ガス濃度が一定である（又は、反応ガス分圧が低い）にもかかわらず、混合ガス圧力を低くすることによってエッチング速度が向上している。

## 【0036】

更に、上記の実験結果を分析したところ、プラズマ処理の処理速度は電子のドリフト速度と強い相関があることが分かった。

図2は、混合ガス圧力の（-0.5）乗を横軸として、図1のグラフを書き直したものである。この図より、エッチング速度は混合ガス圧力の（-0.5）乗にほぼ比例している。これに対応して、電子のドリフト速度は、後記の（20）式に示すように、理論的に混合ガス圧力の（-0.5）乗に比例する。

## 【0037】

上記の分析から、エッチング速度は、ほぼ電子のドリフト速度の増大に伴って向上することが分かる。つまり、反応ガスの解離にはHeラジカルと反応ガス分子との衝突よりも、むしろ電子と反応ガス分子との衝突の方が、支配的に作用しているものと考えられる。したがって、一定の反応ガス分圧の条件下でHeガス分圧（混合ガス圧力）を低くすると、電子のドリフト速度が増加し、電子と反応ガス分子との単位時間当たりの衝突回数が増加することによって、反応ガスの解離が促進される。これによって、処理速度が向上する。一方、Heラジカルは、高エネルギーを有しているものの、質量が重く、また電界に加速されない。このため、電子に比べて反応ガス分子との衝突回数が少ない。

## 【0038】

つまり、Heガスは、プラズマの安定維持のために不可欠なものであるが、反応ガス分子の解離効果は、あまり大きくない。以上のことから、反応ガス分圧が一定の条件下では、プラズマの安定維持が可能な程度にHeガスを加え、混合ガス圧力は500 Torr以下であって、なるべく低く設定されることが望ましい。

これによって、電子のドリフト速度が増加し、効率的に反応ガス分子が解離さ

れる。つまり、投入エネルギーおよび反応ガスの利用効率を高めて、処理速度を向上できる。

【0039】

次に、混合ガス圧力の下限の理由について説明する。

図3 (a) は、電極に供給する高周波電力の周波数  $f$  と、電子のドリフト速度  $V_d$  との関係を、模式的に示したものである。横軸、縦軸とも対数で表現している。この図の意味は、後記の項目「電子のドリフト速度」において詳述するが、 $f_c$  は、ドリフト速度が高周波電界に追従する臨界の周波数を示している。また、図3 (b) は、混合ガス圧力の変化に伴うドリフト速度  $V_d$  の変化を示している。この図において、 $f_{c1}$ 、 $f_{c2}$ 、 $f_{c3}$  は、それぞれ、混合ガス圧力が  $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$  のときの臨界周波数である。圧力は  $P_1 > P_2 > P_3$  であり、これに対応して臨界周波数は、 $f_{c1} > f_{c2} > f_{c3}$  なる関係にある。

【0040】

図3 (b) を参照して、高周波電力の周波数  $f$  が、 $f = f_{c2}$  なる場合について考える。

この場合には、圧力を  $P_1 \rightarrow P_2$  に低くすると、ドリフト速度が  $V_{d1} \rightarrow V_{d2}$  に増加する。

しかし、圧力を  $P_2 \rightarrow P_3$  に低くしてもドリフト速度は変化しない。一方、本発明は、上記で分析したように、混合ガス圧力を低くすることによるドリフト速度の増加を利用している。したがって、 $f = f_{c2}$  なる周波数に対しては混合ガス圧力が  $P_2$  以上であることが要求される。これを一般化して定式化すると、高周波電力の周波数  $f$  (Hz) に対して要求される混合ガス圧力  $P$  (Torr) は下式 (B) のように表される。この点については、後記の (16) 式の導出過程で詳細に説明する。

$$P \geq \{ 2 \times 10^{-7} (\text{Torr/Hz}) \} \cdot f (\text{Hz}) \quad (\text{B})$$

一例として、周波数  $f$  (Hz) が 500 MHz の場合には、混合ガス圧力を 100 Torr 以上とすれば、(B) 式が満たされる。

【0041】

上記のように、(B) 式を満たす混合ガス圧力範囲であれば、本発明の思想に

基づき混合ガス圧力を低くすることによってドリフト速度が増加する。これによって、処理速度が向上する。一方、(B) 式を満たさないような低い圧力に設定しても、ドリフト速度は増加せず、処理速度が向上しない恐れがある。つまり、不必要に圧力を下げることになり、真空排気装置などの設備の規模を考慮しても好ましくない。上記の理由にて、本発明では、混合ガス圧力の下限を (B) のように規定している。

【0042】

〔電子のドリフト速度〕

上記した内容を補足するために、電子のドリフト速度について説明する。

プラズマ中の電子は、熱運動による無秩序速度を持って他の粒子と衝突しつつ、平均的には電界方向に移動している。この平均的な運動の速度がドリフト速度  $V_d$  であり、電子の無秩序速度とは区別して考えるものである。なお、電子の無秩序速度は平均化して扱い、これを、熱速度  $V_t$  と呼ぶことにする。

【0043】

電界中の電子のドリフト運動の方程式は、下式で与えられる。

$$m \cdot dV_d / dt + \nu \cdot m \cdot V_d = e \cdot E \dots\dots (1)$$

ここで、

$m$  : 電子の質量、 $V_d$  : 電子のドリフト速度、 $t$  : 時間、

$\nu$  : 衝突回数 (1 個の電子が、単位時間内に、混合ガス中のその他の粒子と衝突する回数)、 $e$  : 電子の電荷、 $E$  : 高周波電源によって電極/基板間に与えられる電界

であり、更に電界  $E$  は (2) 式のように、衝突回数  $\nu$  は (3) 式のように表せる。

$$E = E_0 \cdot \exp(j \cdot 2\pi \cdot f \cdot t) \dots\dots (2)$$

$$\nu = V_t / \lambda \dots\dots (3)$$

( $E_0$  : 高周波電界の振幅、 $f$  : 高周波電力の周波数、 $j$  : 虚数

$\lambda$  : 電子の平均自由行程、 $V_t$  : 電子の熱速度)

なお、電子が電界から得るエネルギーが熱運動のエネルギーに比べて十分小さい場合には、電子の無秩序速度は Maxwell の速度分布に従い、その平均速度

(熱速度)  $V_t$  は、下式のように表される。

$$V_t = \{ (8 \cdot k \cdot T_e) / (\pi \cdot m) \}^{1/2} \dots (4)$$

( $k$  : ボルツマン定数、 $T_e$  : 電子温度)

また、混合ガスの大部分はHeガスであるものとして扱うと、電子の平均自由行程  $\lambda$  は、

$$\lambda = (k \cdot T_g / P) / (\pi r^2) \dots (5)$$

( $P$  : 混合ガスの圧力、 $r$  : Heの原子半径、 $T_g$  : 気体温度)

で表される。

【0044】

(1) 式を解くと、

$$V_d = (e \cdot E / m) / (j \cdot 2\pi \cdot f + \nu) \dots (6)$$

が得られる。したがって、高周波電力の周波数  $f$  と、電子のドリフト速度  $V_d$  との関係は、先に示した図3のようになる。図3において、 $f_c$  は、電子が電界に追従する臨界の周波数であり、本発明では臨界周波数と呼んでいる。臨界周波数  $f_c$  は下式のように表される。

$$f_c = \nu / (2\pi) \dots (7)$$

(3)、(5) および (7) 式から、 $f_c$  は、

$$\begin{aligned} f_c &= \nu / (2\pi) = V_t / \lambda / (2\pi) \\ &= V_t / \{ (k \cdot T_g / P) / (\pi r^2) \} / (2\pi) \\ &= V_t \cdot P \cdot r^2 / (2k \cdot T_g) \dots (8) \end{aligned}$$

となる。(8) 式から、臨界周波数  $f_c$  は、混合ガスの圧力  $P$  の増加とともに高くなる事が分かる。

【0045】

ここで、高周波電力の周波数  $f$  と臨界周波数  $f_c$  との大小関係によって、(6) 式は下式のように近似できる。

・周波数  $f$  が、 $f \ll f_c$  となるとき

$$V_d = (e \cdot E) / (m \cdot \nu) \dots (9)$$

・周波数  $f$  が、 $f \gg f_c$  となるとき

$$V_d = (e \cdot E / m) / (j \cdot 2\pi \cdot f) \dots (10)$$

(9) 式から、 $f \ll f_c$ なる周波数を用いる場合には、電子と混合ガス中の粒子との衝突回数 $\nu$ が減少すれば、ドリフト速度 $V_d$ が増加する。したがって、混合ガスの圧力 $P$ を低くすることによって、(3)、(5)式から電子と混合ガス(Heと反応ガスの混合ガス)中の粒子との衝突回数 $\nu$ が減少し、ドリフト速度 $V_d$ が増加する。本発明は、このドリフト速度の増加を利用したものであるから、少なくとも、 $f \leq f_c$ を満たす必要がある。

【0046】

依って、(8)式から、下式の関係を満たす混合ガス圧力 $P$ において、本発明は効果的に作用する。

$$f_c = V_t \cdot P \cdot r^2 / (2k \cdot T_g) \geq f \dots\dots (11)$$

(11)式を変形して、

$$P \geq \{ (2k \cdot T_g) / (V_t \cdot r^2) \} \cdot f \dots\dots (12)$$

が得られる。ここで、電子の熱速度 $V_t$ は、電界が強くとドリフト速度が大きくなると増加する傾向にあるが、少なくとも以下の関係を満たしている。

$$V_t \geq \{ (8 \cdot k \cdot T_e) / (\pi \cdot m) \}^{1/2} \dots\dots (13)$$

したがって、(12)、(13)式より

$$\begin{aligned} P &\geq [ (2k \cdot T_g) \cdot \{ (8 \cdot k \cdot T_e) / (\pi \cdot m) \}^{-1/2} \cdot r^{-2} ] \cdot f \\ &= [ \{ 1.25 \cdot (k \cdot m)^{1/2} \cdot r^{-2} \} \cdot \{ T_g \cdot T_e^{-1/2} \} ] \cdot f \dots\dots (14) \end{aligned}$$

となる。ここで、気体温度 $T_g$ 及び電子温度 $T_e$ は、圧力によって変化するものであるが、概略、下式のような関係にある。

【0047】

$$T_g \leq 5000 \text{ K}, T_e \geq 5000 \text{ K} \dots\dots (15)$$

そこで、(14)式に、 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ (J/K)}$ 、

$r = 1.1 \times 10^{-10} \text{ (m)}$ 、 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ (kg)}$ を代入し、(15)式の関係を検討すると、

$$\begin{aligned} P &\geq \{ 2.6 \times 10^{-5} \text{ (Pa/Hz)} \} \cdot f \text{ (Hz)} \\ &= \{ 2 \times 10^{-7} \text{ (Torr/Hz)} \} \cdot f \text{ (Hz)} \dots\dots (16) \end{aligned}$$

が得られる。したがって、周波数 $f \text{ (Hz)}$ に対して(16)式を満たすような

混合ガス圧力範囲であれば、ドリフト速度が(9)式で近似でき、混合ガス圧力の減少に伴いドリフト速度が増加する。これが、上記の(B)式で示した混合ガス圧力の下限の限定理由である。

【0048】

次に、ドリフト速度の混合ガス圧力依存性について説明する。上記したように、本発明では、使用する周波数  $f$  に対して(16)式の関係を満足するように混合ガス圧力  $P$  を設定しているの、  $f \leq f_c$  を満たしている。したがって、電子のドリフト速度は、概略(9)式に示したように

$$V_d = (e \cdot E) / (m \cdot v) \dots\dots (17)$$

で表される。ここで、電子は質量が小さく電界によって加速されやすい。このため、電界が強い場合には、ドリフト速度  $V_d$  が、熱速度  $V_t$  に比べて無視できない程大きくなる。

【0049】

この場合、電子が運動エネルギーの一定割合  $\alpha$  を他の粒子との衝突によって失い、これと等しいエネルギーを電界から得るものと考え、下式が成り立つ。

$$e \cdot E \cdot V_d = \alpha \cdot \{ (1/2) \cdot m \cdot V_t^2 \} \cdot v \dots\dots (18)$$

(3)式の関係を用い、(17)式と(18)式との連立方程式を解くと、

$$V_d = (\alpha/2)^{1/4} \cdot (e \cdot E \cdot \lambda / m)^{1/2} \dots\dots (19)$$

が得られる。(5)式から、平均自由行程  $\lambda$  は、 $\lambda \propto P^{-1}$  であるから、

$$V_d \propto P^{-1/2} \dots\dots (20)$$

が成り立つ。なお、(19)式は、(2)式を用いて以下のようにも表現できる。

$$V_d = \pm (\alpha/2)^{1/4} \cdot (e \cdot E_0 \cdot \lambda / m)^{1/2} \\ \times | \sin (2\pi \cdot f \cdot t) |^{1/2} \dots\dots (21)$$

(符号の+は  $\sin (2\pi \cdot f \cdot t) \geq 0$  のとき

符号の-は  $\sin (2\pi \cdot f \cdot t) < 0$  のとき)

(21)式より、ドリフト運動に基づく電子の振動振幅  $A$  (peak-to-peak) は、

【0050】

【数 1】

$$A = \int_0^{\frac{1}{2f}} V_d \cdot dt$$

$$= 0.3 \cdot (\alpha/2)^{1/4} \cdot (e \cdot E_0 \cdot \lambda/m)^{1/2} / f \dots\dots (22)$$

となる。(22) 式より周波数  $f$  が高くなると、電子の振動振幅は小さくなり、基板へのダメージが小さくなることが分かる。

【0051】

上記のように、混合ガスの圧力が(16) 式を満たす場合には、(20) 式から混合ガス圧力を低くすることにより電子のドリフト速度が増加する。そして、このドリフト速度は、混合ガス圧力の $(-1/2)$  乗に比例する。本発明は、電子のドリフト速度を増加させ、電子と反応ガス分子との単位時間当たりの衝突回数を増加させて反応ガス分子を効率的に解離している。

【0052】

【発明の効果】

本発明は、反応ガスと不活性ガスとの混合ガスを用いたプラズマ処理方法において、電極に供給する高周波電力の周波数  $f$  (Hz) に対して、

$$2 \times 10^{-7} (\text{Torr}/\text{Hz}) \times f (\text{Hz}) \leq P (\text{Torr}) \leq 500 (\text{Torr})$$

なる関係を満たすように、前記混合ガスの圧力  $P$  (Torr) を設定しているので、エネルギー及び反応ガスの利用効率が向上し、一定の投入電力および一定の反応ガス分圧の条件下においても処理速度が大幅に向上する。さらに、本発明では、プラズマ処理の処理速度を高めながらも、混合ガスの圧力を 500 Torr 以下としているため、これを 1 気圧とした場合に比べて反応容器内に導入する不活性ガスが少なく済む。すなわち、不活性ガスに要するコストを削減できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係るプラズマ処理方法の、混合ガス圧力の上限の限定理由を説明する図（エッチング速度の混合ガス圧力依存性を説明する図）。



【図 2】

本発明の作用が、電子のドリフト速度と相関があることを説明する図（エッチング速度と、混合ガス圧力の（ $-1/2$ ）乗との関係を示す図）。

【図 3】

本発明の混合ガス圧力の下限の限定理由を説明する図（ドリフト速度と、高周波電力の周波数との関係を示す図）である。

【図 4】

本発明及び従来技術で用いるプラズマ処理装置の概略説明図である。

【図 5】

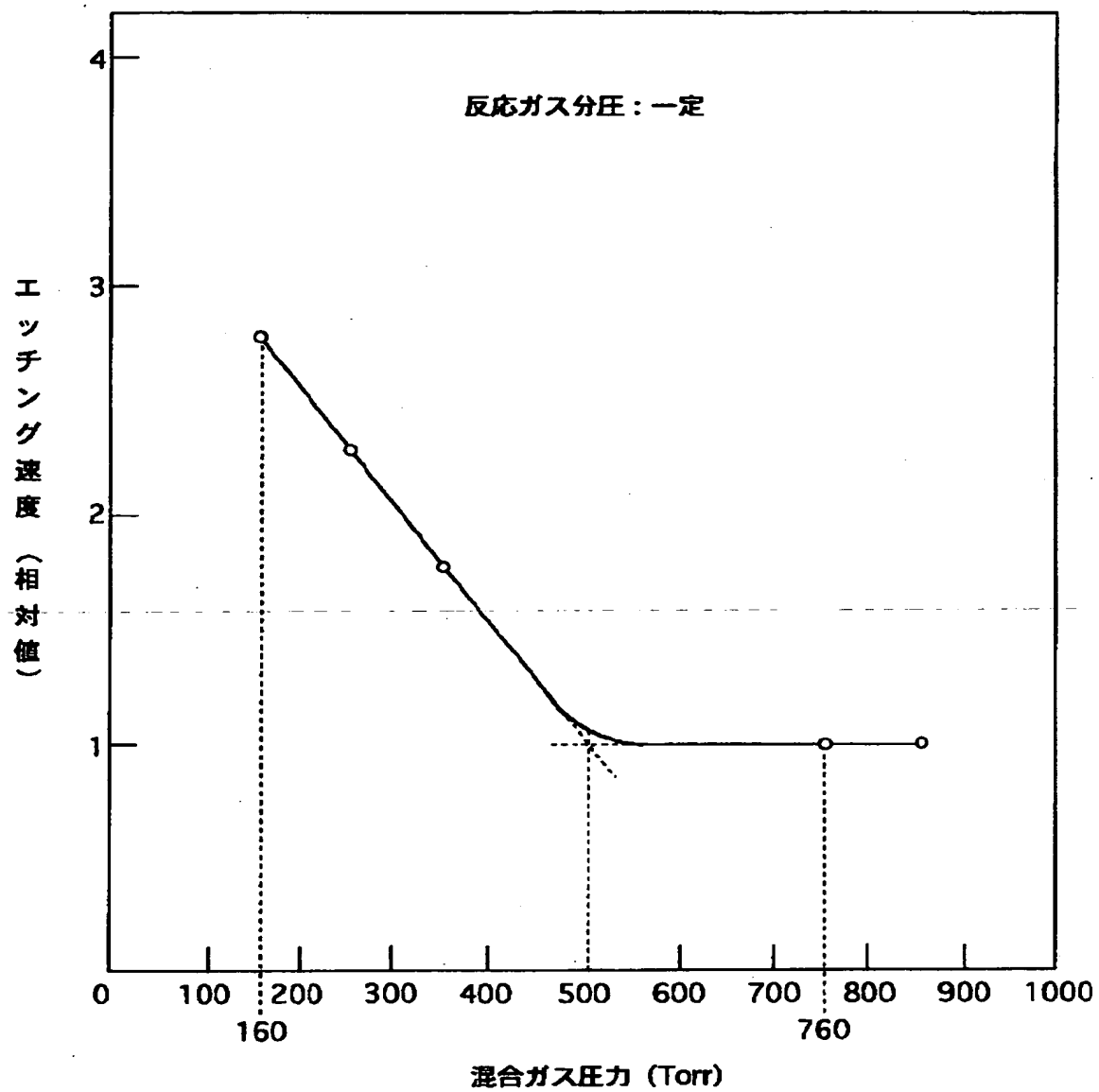
投入電力及び反応ガス濃度を一定としてエッチング速度の混合ガス圧力依存性を調べた結果を表すグラフである。

【符号の説明】

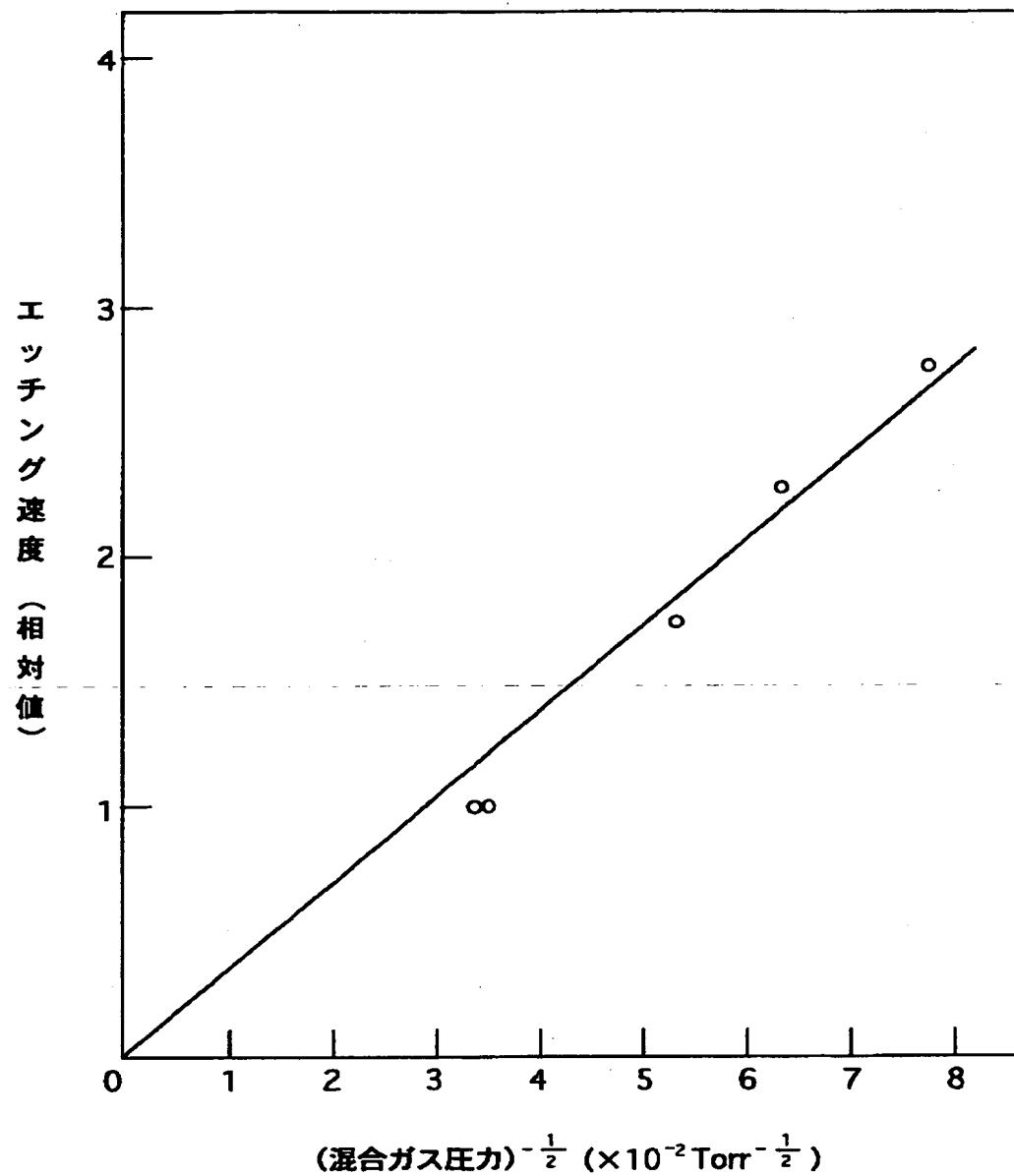
- |    |          |
|----|----------|
| 1  | 反応容器     |
| 2  | 電極       |
| 3  | 電極       |
| 4  | 高抵抗体     |
| 5  | 高抵抗体     |
| 6  | 基板       |
| 7  | ノズル      |
| 8  | 高周波電源    |
| 10 | ガス排出口    |
| 20 | プラズマ処理装置 |

【書類名】 図面

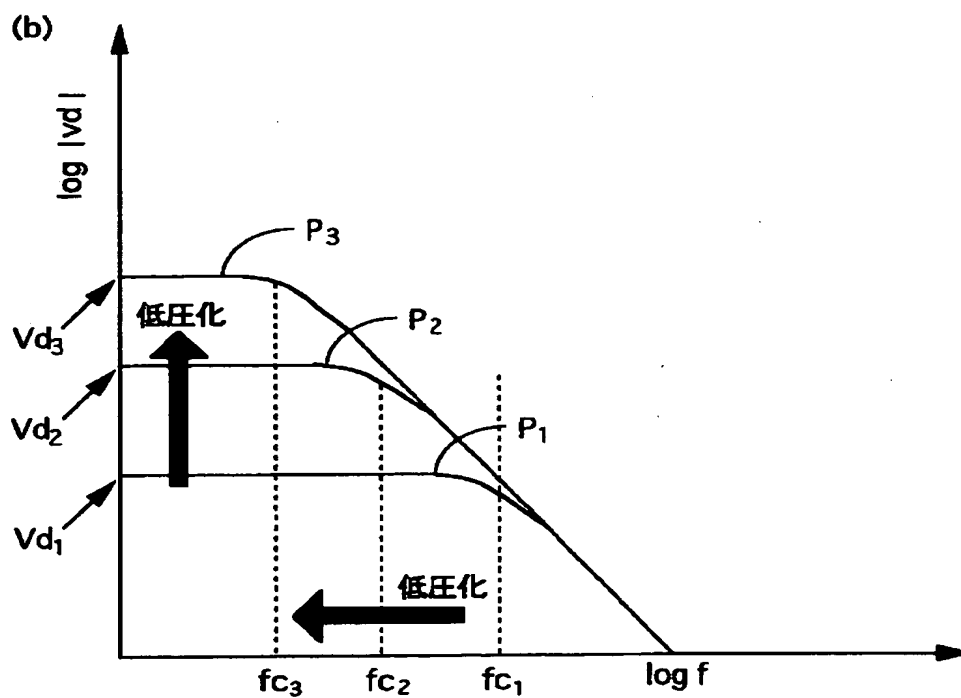
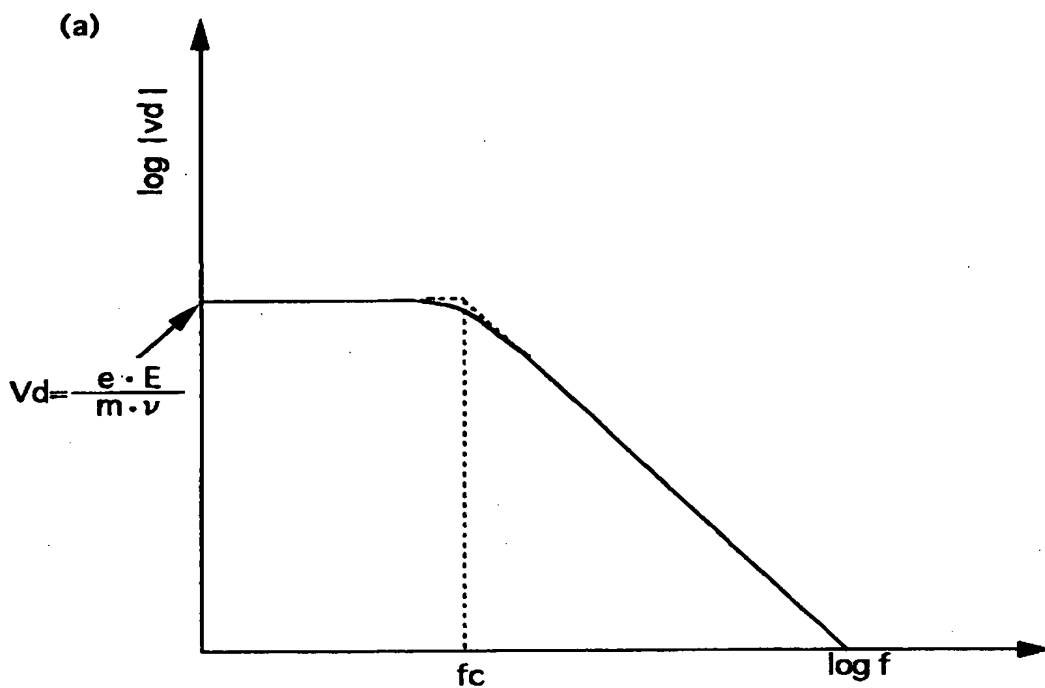
【図 1】



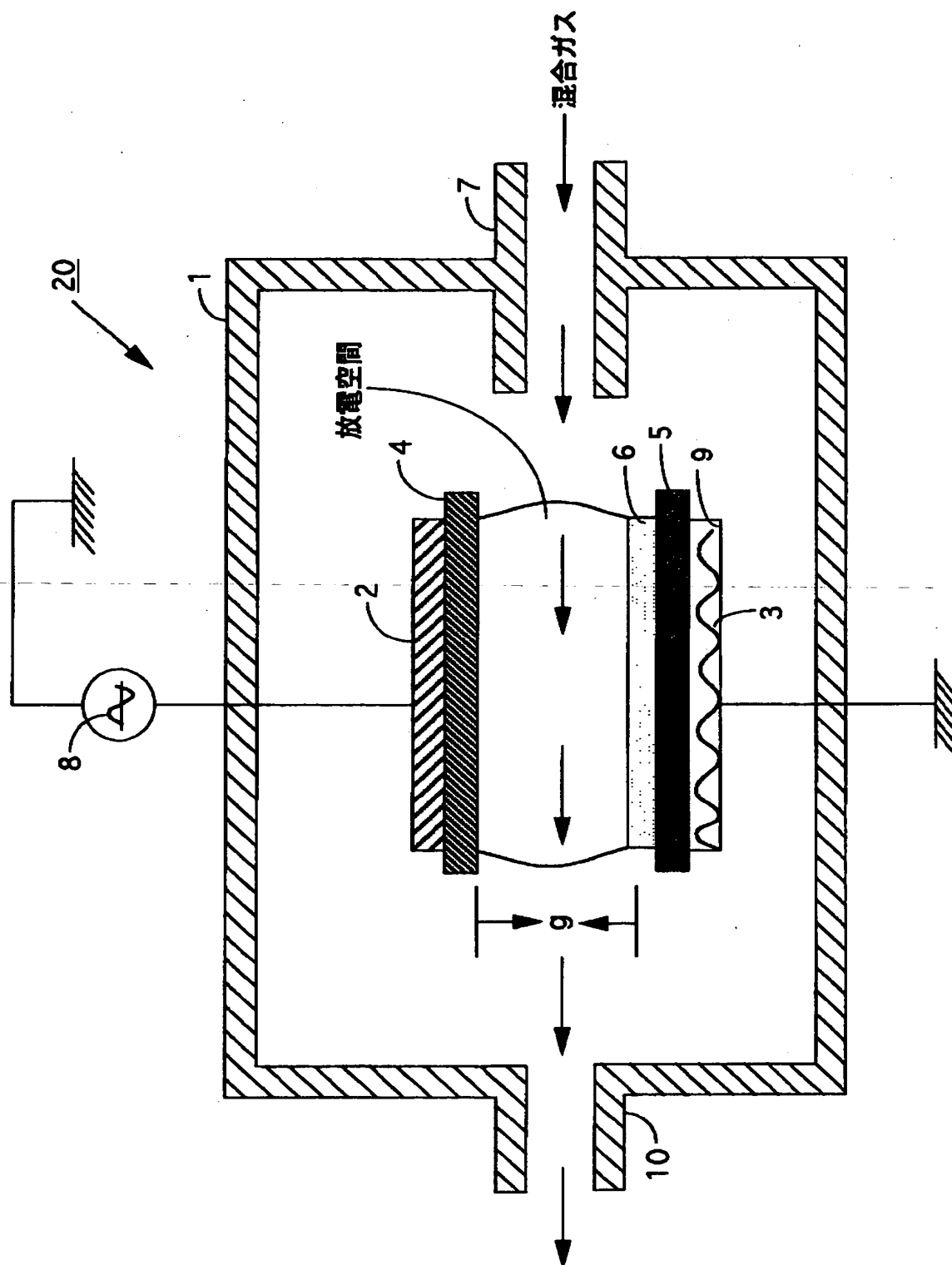
【図 2】



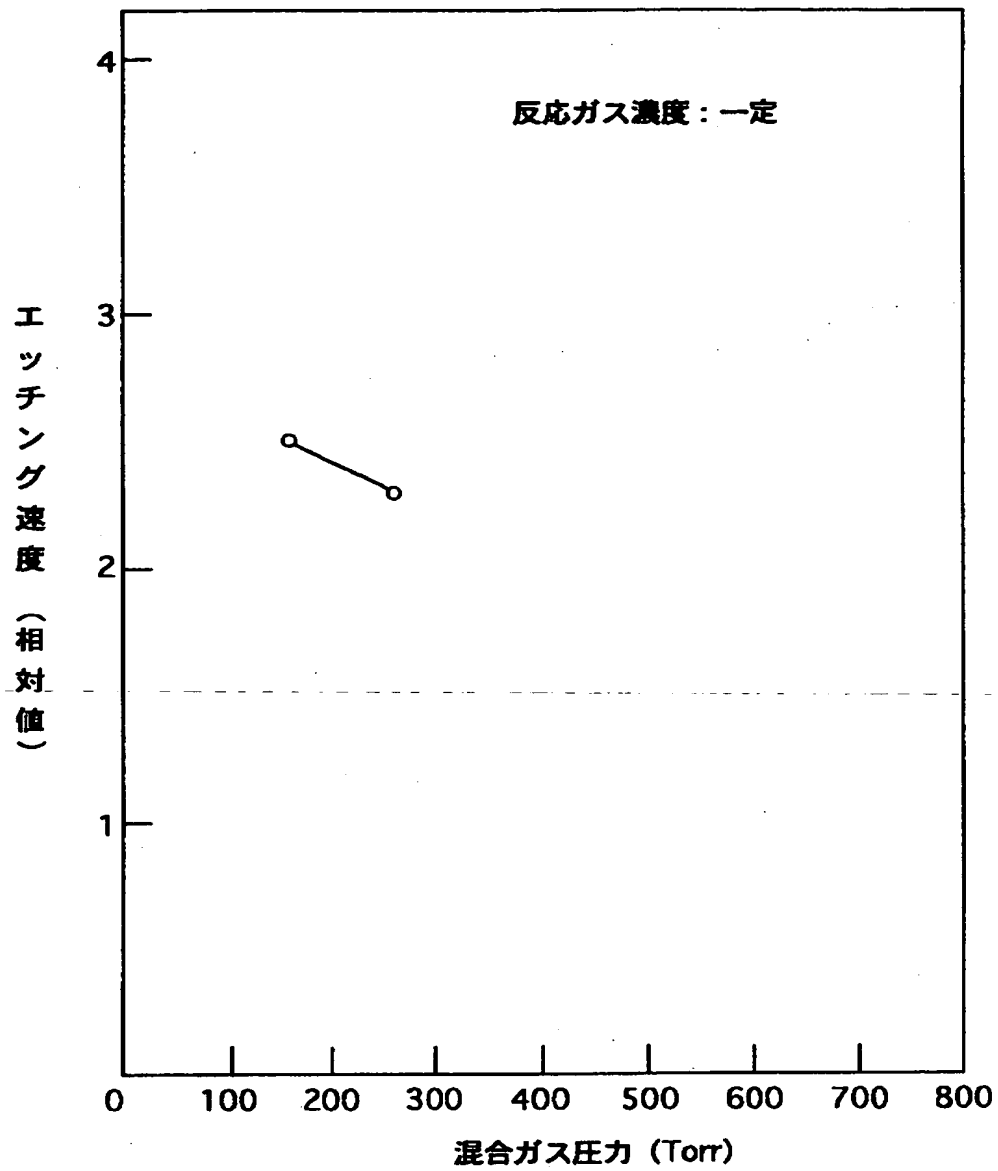
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 反応ガスと不活性ガスとの混合ガスを用いたプラズマ処理方法において、投入電力及び反応ガスの利用効率を高め、処理速度を向上させることを目的とする。

【解決手段】 電極 2 と基板 6 とが対向して配置され、電極 2 に高周波電力を供給することによって、電極 2 と基板 6 との間で、反応ガスと不活性ガスとの混合ガスに基づくプラズマを発生させ、基板 6 に対して、成膜、加工および表面処理などの処理を行うプラズマ処理方法であって、高周波電力の周波数を  $f$  (Hz) とするとき、 $2 \times 10^{-7} (\text{Torr}/\text{Hz}) \times f (\text{Hz}) \leq P (\text{Torr}) \leq 500 (\text{Torr})$  なる関係を満たすように、前記の混合ガスの圧力  $P (\text{Torr})$  を設定するプラズマ処理方法。

【選択図】 図 1

---

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
氏 名 シャープ株式会社

---